Beitrag zur

Kenntnis des Diacetonalkamins

(2 Amido — 2 Methyl — 4 Oxypentans).

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON

DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 31. März 1897

VON

Monus Kahan

aus Mohilew (Russland).

OPPONENTEN

Herr cand. phil. M. Chain.
" " " S. Axelrod.
" " " N. Syrkin.

BERLIN.

Buchdruckerei von L. Wechselmann.

Neue Schönhauser-Strasse 11.

Seinen teuern Eltern

in Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom

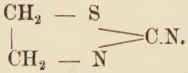
Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

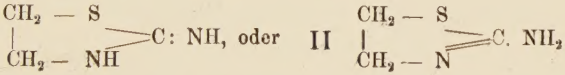
https://archive.org/details/IA41535723_0242

Einleitung.

In seiner Untersuchung über das β — Bromäthylamin[1]) erhielt S. Gabriel aus dem Bromhydrat dieses Amins mit Rhodankalium das bromwasserstoffsaure Salz einer mit dem Hofmann'schen Aethylensulfoharnstoff[2]) isomeren, starken Base, die er auch frei darstellen konnte; er nannte sie Aethylen — ψ — thioharnstoff und wies durch Oxydation das Vorhandensein des Skeletts

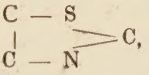


in dieser Verbindung nach, so dass die Constitution des Aethylen-ψ — thioharnstoffs, der 2 Wasserstoffatome mehr als im vorstehenden Skelett vorhanden sind, enthält, nur durch eine der beiden folgenden Formeln:



auszudrücken ist.

Beide Constitutionsformeln enthalten den characteristischen Thiazolkern



und der Pseudothioharnstoff darf somit, gemäss der Nomenclatur von Hantzsch,[3]) auch μ — Imidothiazolidin — entsprechend der Formel I — oder μ — Amido-c-thiazolin — entsprechend der Formel II — genannt werden.[4])

(Formel I verdient jedoch entschieden den Vorzug, da nur durch Zugrundelegung dieser eine grössere Anzahl von Reaktionen

---

[1]) Ber. 22, 1139.
[2]) Ebenda 5, 242.
[3]) Am. Chem. Pharm. 249, 1 [Ber. 22, Ref. 17].
[4]) Ber. 22, 1144.

des Aethylen ψ thioharnstoffs die einfachste Erklärung findet, und sind aus diesem Grunde die Formel I und die ihr entsprechenden Constitutionsformeln bei einigen anderen Pseudothioharnstoffen allein in der Folge berücksichtigt worden).

Den Verlauf der Reaktion zwischen Rhodankalium und dem Bromhydrat des β — Bromäthylamins denkt sich Gabriel[6]) so, dass zunächst β — Bromäthylthioharnstoff entsteht, welcher dann, wegen der Leichtbeweglichkeit des Bromatoms, sofort HBr abspaltet und in das isomere Bromhydrat des ringförmigen Aethylen — ψ — thioharnstoffs übergeht, wie es in folgenden Gleichungen veranschaulicht wird:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2 . NH_2 . HBr \end{array} + KCSN = KBr + \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2 . NH . CSNH_2 \end{array} \quad \text{und}$$

(intermediär)

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot Br \cdot H \cdot S \\ | \\ CH_2 \cdot NH \end{array} \!\!> C : NH = \begin{array}{l} CH_2—S \\ | \\ CH_2—NH \end{array} \!\!> C : NH, HBr$$

Dem β — Bromäthylamin ganz analog verhält sich das β — Bromamin der nächst höheren Reihe, indem dessen Bromhydrat $CH_3 . CHBr . CH_2 . NH_2 . HBr$ mit Rhodankalium bei ähnlichem Reaktionsverlauf das Thiazolidinderivat

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH—S \\ | \\ CH_2—NH \end{array} \!\!> C : NH, HBr$$

— Propylen — ψ — thioharnstoff (= β α Methylimidothiazolidin) genannt — liefert, wie dies aus einer Mitteilung von Ph. Hirsch[7]) hervorgeht.

Die für den Aethylen — ψ — thioharnstoff gemachte Annahme, dass er seine Entstehung der intermediären Bildung des β — Bromäthylthioharnstoffs zu verdanken hat, konnte für den Propylen — ψ — thioharnstoff durch folgenden Versuch bestätigt werden. Gabriel zeigte,[8]) dass bei der Behandlung von Allylthioharnstoff mit Bromwasserstoffsäure ein Körper gewonnen wird, welcher mit dem letztgenannten Pseudothioharnstoff von Hirsch identisch ist, was offenbar durch Umlagerung des in erster Linie durch

[5]) Gabriel l. c.
[6]) l. c. und S. 1140.
[7]) ebenda 23, 964.
[8]) eberda 22, 2984 und Nota 1.

Addition von HBr entstehenden, labilen β — Brompropylthioharnstoffs erfolgt, entsprechend der Gleichung:

$$CH_2 : CH.\ CH_2.\ NH.\ CS.\ NH_2 + HBr =$$
$$CH_3.\ CHBr.\ CH_2.\ NH.\ CS.\ NH_2 =$$
(intermediär)
$$\begin{array}{l} CH_3.\ CH{-}S \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH_2{-}NH \end{array} \!\!>\! C : NH,\ HBr.$$

Mit den beiden genannten β — Bromaminen völlig übereinstimmend zeigte sich ferner auch das γ — Brompropylamin in den Untersuchungen von Gabriel und Lauer,[9]) als sie die Reaktion mit Rhodankalium auch auf das Bromhydrat dieses Bromamins übertrugen: sie erhielten das erwartete sechsgliedrige Penthiazolidinderivat

$$CH_2 \!\!<\!\!\begin{array}{l} CH_2 - S \\ CH_2{-}NH \end{array}\!\!>\! C : NH,\ HBr,$$

welches sie Trimethylen — ψ — thioharnstoff (= μ — Imidopenthiazolidin) nannten.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem γ — Brompropylamin wird vermutlich auf einer ganz ähnlichen Reaktion, wie sie bei den vorstehenden Pseudothioharnstoffen dargelegt worden ist, beruhen, d. h. es wird sich in erster Linie ein nicht isolirter, labiler γ — Bromthioharnstoff gebildet und alsdann in das Bromhydrat umgelagert haben.

Der vorhin angeführte Versuch, der für die bezeichnete Auffassung des Vorganges bei der Bildung von Pseudothioharnstoffen in der Reaktion mit Rhodankalium spricht, steht übrigens nicht vereinzelt da; vielmehr hat B. Prager,[10]) im Anschluss an diesen Versuch, noch verschiedene aromatische Allylthioharnstoffe der allgemeinen Formel: $CH_2.\ CH.\ CH_2.\ NH.\ CS\ NHX$ (X = arom. Kohlenwasserstoffrest), mittelst starker Salzsäure in die entsprechenden isomeren Pseudothioharnstoffe übergeführt.

Allerdings gilt der von Gabriel und Prager erbrachte Nachweis, dass der Bildung von Pseudothioharnstoffen aus Bromaminen mittelst Rhodankalium die der Bromthioharnstoffe vorangeht,

---

[9]) ebenda 23, 93.
[10]) ebenda 22, 2991.
[11]) ebenda 22. 1145.

streng genommen, nur für β — Bromamine, nicht für γ — Bromamine, da ja bei der Umwandlung von Allylthioharnstoffen in die isomeren Pseudothioharnstoffe intermediär nur β — Halogenthioharnstoffe, keine γ — Halogenthioharnstoffe, anzunehmen sind. Doch darf, angesichts der vollständigen Analogie der Reaktion mit Rhodankalium zwischen den β — und γ — Bromaminen, mit einiger Sicherheit angenommen werden, dass die Entstehung des Trimethylen — ψ — thioharnstoffs, ähnlich der der Aethylen-und Propylen — ψ — thioharnstoffe, durch die labile Form des γ — Bromthioharnstoffs vermittelt wird.

Aus der Labilität der Bromthioharnstoffe und ihrer Neigung in die festere isomere Form überzugehen erklärt sich nach Gabriel[11]) auch die Beobachtung von Maly,[12]) welcher bei der Untersuchung des aus Brom und Allylthioharnstoff erhältlichen Dibromids, $C_4H_7N_2SBr_2$, fand, dass dieses sich ganz, wie das Bromhydrat einer bromhaltigen Base verhält: nach den bei den Bromthioharnstoffen gemachten Erfahrungen dürfte sich nämlich der durch Addition von 2 Atomen Brom zunächst gebildete Dibrompropylthioharnstoff, $CH_2Br.\ CHBr.\ CH_2.\ NH.CS\ .\ NH_2$, in das isomere Bromhydrat:

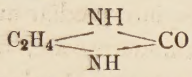
$$\begin{array}{l} CH_2Br.\ CH - S \\ \quad\quad\ \ | \\ \quad\quad CH_2 - NH \end{array} \Big> C : NH, \text{ oder } \quad CHBr \Big< \begin{array}{l} CH_2 - S \\ \\ CH_2 - NH \end{array} \quad C : NH$$

— je nachdem das eine, oder das andere Bromatom mit einem Wasserstoffatom in Form von HBr ausgetreten ist — umgelagert haben.

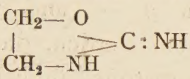
Neben den Untersuchungen über die Einwirkung von Rhodankalium auf β — Bromäthyl- und γ — Brompropylaminbromhydrat stellten Gabriel und W. E. Lauer[13]) Versuche an über das Verhalten dieser Bromaminbromhydrate cyansaurem Kali gegenüber; es zeigte sich, dass die Reaktion mit demselben ganz entsprechend derjenigen mit Rhodankalium verläuft und zu Pseudoharnstoffen — wahrscheinlich ebenfalls unter vorübergehender Entstehung von labilen Bromharnstoffen — führt; so ergab z. B. β — Bromäthylaminbromhydrat, mit Kaliumcyanat das Bromhydrat

12) Zeitschr. für prakt. Chem. 1867, 42.
13) Ber. 22, 1151 und 23, 95.

einer Base, welche mit dem von E. Fischer und H. Koch[14]) bereiteten Aethylenharnstoffe



isomer ist und durch ihr Verhalten und Bildung die Constitution



und den Namen Aethylen — ψ — harnstoff ($= \mu$ Imidonxazolidin) beansprucht.

Für die Annahme, dass die Pseudoharnstoffe, ähnlich den Pseudothioharnstoffen, aus zunächst entstandenen Bromharnstoffen hervorgehen, spricht auch folgende Beobachtung von Andreasch.[15]) Dieser fand, dass Dibrompropylharnstoff beim Erhitzen in Wasser das Bromhydrat einer bromhaltigen Base liefert, wie das auch von Maly für Dibrompropylthioharnstoff — wie bereits erwähnt — gezeigt worden ist. Die einfache Erklärung, welche für den Fall Maly's oben gegeben ist und eine Umlagerung des intermediär gebildeten Dibromthioharnstoffs in das Bromhydrat eines Bromthiazolidin-, resp. Brompenthiazolidinderiwats voraussetzt, ist, nach Gabriel,[16]) mutatis mutandi auch für den Fall von Andreasch gültig und bestätigt mithin die ausgesprochene Vorstellung über den Vorgang bei der Gewinnung der Pseudoharnstoffe.

Untersuchungen von Gabriel[17]), Hirsch[18]) und von ersterem in Gemeinschaft mit Lauer[19]) haben ferner ergeben, dass man aus den erwähnten β — nnd γ — Bromaminen auch durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, unter HBr - Austritt, zu ringförmig gebauten Verbindungen, Thiazolin — resp. Penthiazolinderivaten, gelangt; so konnte Gabriel, z. B. nachweisen, dass das Reaktionsprodukt von Schwefelkohlenstoff auf β — Bromä-

[14]) Ann. chem. Pharm. 232. 222.
[15]) Monatsschr. für Chem. 5, 40.
[16]) Ber. 22, 1152.
[17]) ebenda.
[18]) ebenda 23, 966.
[19]) ebenda 23, 91.

thylamin μ — Mercapto—c—thiazolin

$$\begin{array}{l} CH_2 - S \\ | \qquad\quad \geqslant C \,.\, SH \\ CH_2 - N \end{array}$$

ist.

Eine befriedigende Erklärung für diese Thatsachen ist, wie oben bei den Reaktionen der Bromamine mit Rhodankalium und Kaliumcyanat, durch die Annahme gegeben, dass der Vorgang in 2 Phasen verläuft: in erster Phase bilden sich, nach der allgemeinen Reaktion der Amine auf Schwefelkohlenstoff, bromsubstituirte Dithiocarbaminsäuren, welche in der zweiten Phase, unter HBr-Austritt, Mercaptothiazoline, resp. Mercaptopenthiazoline liefern; so ist, z. B. die Reaktion zwischen β — Bromäthylamin und Schwefelkohlenstoff in folgenden Gleichungen dargestellt:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2\,NH_2 \end{array} + CS_2 = \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2NH.CS.SH \end{array} \text{ (erste Phase);}$$

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2\,NH\,CS\,SH \end{array} - HBr = \begin{array}{l} CH_2 - S \\ | \qquad\quad \geqslant C.SH \\ CH_2 - N \end{array} \text{ (zweite Phase).}$$

Bei all den bisher betrachteten Reaktionen entstanden — so wurde angenommen — die Reaktionsprodukte aus intermediären Verbindungen, welche gemeinsam die Atomcomplexe:

$$\begin{array}{l} R.\,CHBr \\ | \\ CH_2\,NHCS - \end{array} \quad (R = CH_3 \text{ oder } H),$$

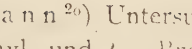
oder

$$CH_2 \begin{array}{l} < CH_2\,Br \\ \phantom{<} CH_2\,NHCS - \end{array},$$

resp. die gleichen Complexe mit einem Sauerstoffatom, statt des Schwefelatoms, enthalten.

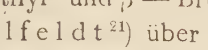
Es lag nun der Gedanke nahe auch andere Bromaminverbindungen, in welchen einer dieser Atomcomplexe mit irgend einem Rest (X) verbunden ist, wie z. B. Säurederivate der Bromamine, auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu prüfen, d. h. Versuche anzustellen, ob man aus diesen Bromaminverbindungen ebenfalls, unter HBr-Abspaltung, ringförmige Umsetzungsprodukte erhalten könnte. Gabriel liess sich diese Frage angelegen sein und stellte gemein-

schaftlich mit Th. Heymann[20]) Untersuchungen an über Säurederivate des β — Bromäthyl- und β — Brompropylamins, wie auch in Gemeinschaft mit P. Elfeldt[21]) über ein Säurederivat des γ — Brompropylamins. Das Ergebnis der Untersuchungen von Gabriel und Heymann war, dass β — Bromäthyl- und β Brompropylbenzamid,

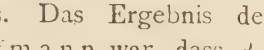


(R = H, oder CH_3),

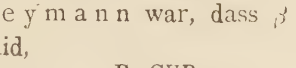
unter geeigneten Bedingungen μ — Phenyloxazolin,



resp. μ — Phenyl — β — methyloxazolin,



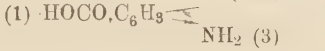
liefern, und die nachfolgenden Versuche von Gabriel und Elfeldt legten dar, dass γ — Brompropylbenzamid,



zum sechsgliedrigen μ — Phenylpentoxazolin führt.

Von Elfeldt[22]) sind ausserdem verschiedene andere Reste von Säuren in β — Bromäthyl- und beide Brompropylamine eingeführt und sämmtliche so gewonnenen Acidylderivate, unter Abspaltung von Bromwasserstoff in μ — substituirte Oxazoline bezw. Pentoxazoline umgesetzt worden.

Schon lange vor den bisher erwähnten Untersuchungen über die Bromamine, hatte Widman[23]) nachgewiesen, dass man aus einem hydroxylirten Amin, Amidooxypropylbenzoesäure:

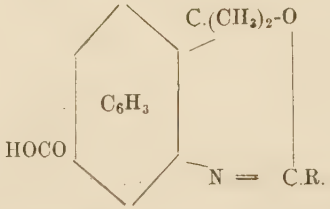


durch Behandlung mit Säurechloriden, resp. Anhydriden, unter

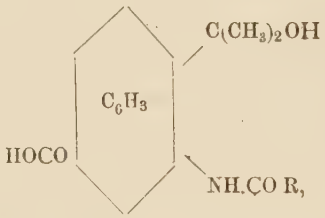
---

[20]) ebenda 23, 2494.
[21]) ebenda 24, 3214.
[22]) ebenda 24, 3218.
[23]) ebenda 16, 2576.

Wasserabspaltung, sehr leicht zu ringförmig construirten Basen, den sogenannten Cumazonsäuren der Formel:



gelangt, welche augenscheinlich nichts Anderes sind, als aromatische Pentoxazolderivate. Die bei dieser Reaktion intermediär auftretenden Säureamide,

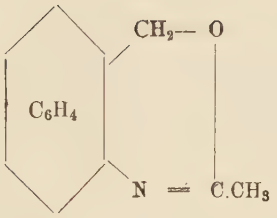


assen sich unter gewissen Bedingungen isoliren;[24]) im Uebrigen ist die Reaktion vollkommen analog derjenigen, in welcher die oben genannten Ox- und Pentoxazolinderivate von Gabriel etc. gewonnen werden; der Vorgang, der bei den Bromaminen sich unter Bromawasserstoffaustritt abspielt, vollzieht sich hier analog unter Wasserabspaltung.

In Hinblick auf das Mitgeteilte liess sich vermuthen, dass man ganz allgemein die oben erwähnten ringförmigen Körper und ihre Analoga eben so gut aus Oxyaminen, wie aus Bromaminen werde darstellen können.

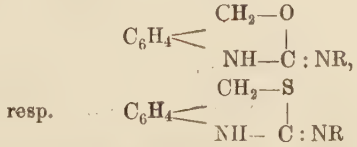
Allerdings scheiterten die von Söderbaum und Widman[25]) angestellten Versuche das einfachere Cumazonderivat

[24]) l. c.
[25]) ebenda 22, 1666.



μ Methylphenpentoxazol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o — Amidobenzylalkohol zu bereiten; ebenso wenig konnten Paal und Bodewig[26]) dasselbe Cumazonderivat durch Condensation der Amidobenzylester $NH_2C_6H_4CH_2OCOCH_3$ gewinnen. Doch hatte dieser Misserfolg seinen Grund, wie Gabriel[27]) bemerkt hat, in der Zersetzlichkeit des erwarteten μ — Methylphenpentoxazols, welches Gabriel (l.c) später aus o—Amidobenzylbromidbromhydrat und Essigsäureanhydrid als Bromhydrat erhielt.

Dagegen sind[28]) mehrere beständigere Verbindungen, welchen, im Gegensatz zu der Ansicht von Söderbaum und Widman, die allgemeine Constructionsformel:



zugewiesen werden muss (siehe weiter unten), von diesen Forschern, dargestellt worden.

Alle diese Körper, welche, wegen der angegebenen Constitution, Abkömmlinge aromatischer Pentox-, resp. Penthiazole sind, wurden durch Entziehen von 1 Mol. Wasser (mittelst Salzsäure in der Hitze) aus den entsprechenden Oxyharnstoffen der allgemeinen

*) Bezüglich der Nomenclatur dieser oder ähnlicher aromatischer Verbindungen siehe Gabriel Ber. 27. 3515 Not: I.

[26]) ebenda 25, 2965.

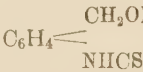
[27]) ebenda 27, 3516.

[28]) ebenda 22, 1669-71. [vergl. Ber. 22, 2934-39].

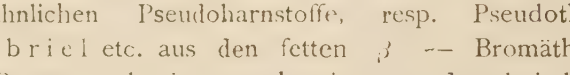
[29]) ebenda 22, 2941.

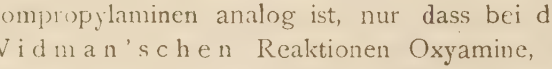
Formel:

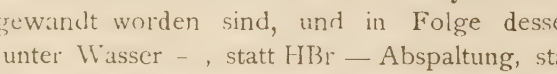
resp. aus den Oxythioharnstoffen der Formel:



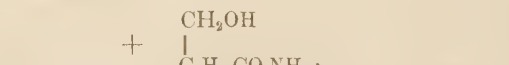
erhalten, welche aus o — Amidobenzylalkohol und Kaliumcyanat, resp. Isocyanaten oder Senfölen bereitet waren. Es ist klar, dass die Synthese der aromatische Pentox-, resp. Penthiazolderivate von Söderbaum und Widman aus dem o — Amidobenzylalkohol der Darstellung der oben erwähnten ganz ähnlichen Pseudoharnstoffe, resp. Pseudothioharnstoffe von Gabriel etc. aus den fetten β — Bromäthylamin und beiden Brompropylaminen analog ist, nur dass bei den Söderbaum-Widman'schen Reaktionen Oxyamine, statt Bromamine, angewandt worden sind, und in Folge dessen, derselbe Vorgang unter Wasser - , statt HBr — Abspaltung, statt gefunden hat, wie folgende Reaktionsgleichungen ersehen lassen:







(Reaktion im Fall Söderbaum-Widman);

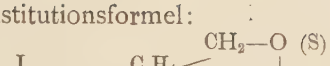


(Aethylen — ψ — harnstoffreaktion).

Söderbaum und Widman verwarfen freilich für die von ihnen erhaltenen ringförmigen Verbindungen die vorhin auf-

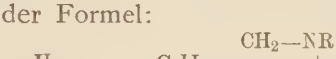
*) die entsprechende Schwefelverbindung konnte von Söderbaum und Widmann nicht isolirt werden [Ber. 22, 2939].

gestellte Constitutionsformel:



I

zu Gunsten der Formel:



II

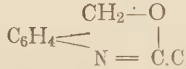
durch welche alle diese Körper in die Chinazolingruppe eingereiht werden, und bezeichneten sie daher, in Anlehnung an die Widman'sche Nomenclatur der stickstoffhaltigen Kerne [31]), Phendihydroaci —, resp. Phendihydrothiomiazine; allein C. P a a l und V a n v o l x e m [32]) konnten einige Jahre später, an der Hand neuer Beobachtungen nachweisen, dass für die fraglichen Körper nicht die Formel II, sondern die Formel I zutrifft, dass also Verbindungen der Pentox —, resp. Penthiazolingruppe (Cumazone, resp. Cumothiazone, nach P a a l) — vorliegen.

Durch die Annahme der Formel I ist nunmehr völlige Analogie bei der Bildung der Pseudothioharnstoffe einerseits und der S ö d e r m a n - W i d m a n 's c h e n Körper anderseits gegeben.

Auf die Möglichkeit dieser Analogie hatten übrigens auch bereits S ö d e r m a n und W i d m a n hingewiesen, [33]) sie sahen sich aber trotzdem veranlasst zur Annahme der Formel II wesentlich unter folgender Begründung:

1, die Untersuchungen innerhalb der Thiophenreihe haben dargelegt, dass ein sechsgliedriger schwefelhaltiger Kern nur mit grosser Schwierigkeit gebildet wird und unbeständig ist;

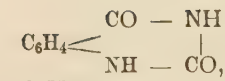
2, das Misslingen der Versuche von S ö d e r b a u m und W i d m a n vom o — Amidobenzylalkohl durch Acetyliren zum Cumazonderivat:



— wie bereits erwähnt — zu gelangen, ist bei Acceptirung der Formel I unerklärlich;

3, die leichte Ueberführbarkeit des sogenannten Phendihydroacimiazins durch Oxydation in Diketotetrahydrochinazolin,

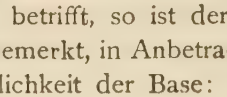
[30]) l. c.
[31]) Journal für Prakt. Chemie N. F. 45, 211.
[32]) Ber. 27, 2413.
[33]) ebenda 22, 2939.



spricht für die Formel II.

Trotzdem ist diese, wie gesagt, von Paal und Vanvolxem, zurückgewiesen, und die Ueberführbarkeit des vorher genannten Körpers in Diketotetrahydrochinazolin — Punkt 3 — als auch mit Formel I verträglich gezeigt worden. [34])

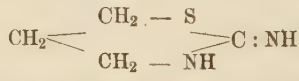
Was Punkt 2 betrifft, so ist der negative Ausfall der Versuche, wie schon bemerkt, in Anbetracht der von Gabriel später constatirten Zersetzlichkeit der Base:



sehr erklärlich geworden.

Söderbaum und Widman sahen übrigens den Grund für den nach ihrer Meinung verschiedenen Verlauf der beiden in Rede stehenden Reaktionen in der Annahme, dass der Schwefel Tendenz zum Eintritt in einen fünfgliedrigen Kern und Abneigung in einen sechsgliedrigen Kern einzutreten besitze.

Nachdem aber Gabriel und Lauer, wie erwähnt, in derselben Weise, wie den Aethylen — ψ — thioharnstoff, auch den sechsgliedrigen Trimethylen — ψ — thioharnstoff der analogen Constitution



dargestellt haben, ist die Motivirung von Söderbaum und Widman offenbar nicht mehr haltbar.

Zwar ist kein direkter Beweis für die vorstehende Structur des letztgenannten Pseudothioharnstoffs erbracht worden, doch lässt die Bildung und das Verhalten desselben, welche denjenigen des Aethylen — ψ — thioharnstoffs vollständig ähnlich sind, über die analoge Constitution dieser beiden Pseudothioharnstoffe kaum einen Zweifel übrig (vergl. Ber. 23,93).

Die nachfolgende Arbeit schliesst sich den vorausgeschickten Untersuchungen an: sie behandelt die Darstellung eines neuen bro-

[34]] ebenda 27, 2413.

mirten Amins der Fettreihe, seine Säurederivate, sowie die Thiohardstoffabkömmlinge des dem Bromamin entsprechenden Oxyamins unn die Umwandlung aller dieser Körper in die zugehörigen Azolderivate.

Die Untersuchung ist im I Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin auf Veranlassung von Herrn Prof. Gabriel, ausgeführt worden.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Darstellnng des Diacetonalkamins[1])

$$(CH_3)_2 = C(NH_2) - CH_2 . CHOH . CH_3$$

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Körpers benutzte ich das von der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum zu Berlin bezogene saure Diacetonaminoxalat,

$$(CH_3)_2 = C(NH_2 . C_2O_4H_2) - CH_2 . CO . CH_3 + H_2O.$$

Daraus bereitete ich anfänglich das salzsaure Salz des Diacetonamins und unterwarf es, nach dem Verfahren von Heintz, der Reduktion mit Natriumamalgam in verdünntem alkoholischem Ammoniak.

Das hierbei erhaltene Oel destillirte jedoch nur zum geringen Teil zwischen 172 und 180°, während der grösste Teil schon bis 145° überging. — Der Siedepunkt des Diacetonalkamins ist von Heintz zu 174-175° angegeben. — Ich habe daher das Verfahren mehrfach modificirt und schliesslich in folgender Gestalt am zweckmässigsten und vorteilhaftesten befunden.

50 g saures Diacetonaminoxalat werden in einem Kolben mit 80 cc. Wasser auf dem Wasserbade gelöst, alsdann mit 120 cc. conc. Kalilauge (33%) versetzt und die auf der Oberfläche ausgeschiedene farblose Oelschicht der Base im Scheidetrichter abgehoben; der alkalischen Flüssigkeit entzieht man mit Aether noch weitere, geringe Menge Oeles, die man mit der Hauptmenge vereinigt. Das Ganze wird in eine Schüttelflasche mit etwa 400 cc. Wasser gespült und dann das Dreifache der theoretisch berechneten Menge 2 proc. Natriumamalgams zugesetzt. Nach zweitägigem Stehen

[1]) Bezüglich des Namens und der Darstellung dieser Base siehe Anal. 183, 290-93

giesst man die nach Pfeffermünz riechende Flüssigkeit vom Quecksilber ab, neutralisirt mit Salzsäure und filtrirt sie von einem gelben unlöslichen Oel ab; aus dem klaren Filtrat wird, nach Zusatz von Natronlauge, mittelst eines Dampfstroms das Alkamin so lange abgeblasen, bis eine grössere Menge des Destillats nur noch 2-3 Tropfen Salzsäure zur Neutralisirung bedarf. Darauf neutralisirte man das Destillat mit Salzsäure und dampfte auf dem Wasserbade in einer Schale zu einem dünnen, dunkelbraunen Syrup ein, der in einen Kolben gegossen wurde; mit festem Kali in Ueberschuss versetzt, blieb das Ganze, gut zugekorkt, einige Minuten in Kolben stehen, worauf die aus Alkamin bestehende obere Schicht in ein Fraktionirkölbchen abgegossen wurde. Der Rest der Base wurde der Unterlauge mit Aether entzogen und nach Verdunsten desselben zu Hauptmenge hinzugefügt. Beim Fraktioniren ging im Vorlauf etwas Aether und Wasser, wie auch kleine Mengen der Alkaminbase über, dann stieg die Temperatur auf 174°, und es destillirte fast der gesammte Kolbeninhalt zwischen 174 und 179°, als gelbliches Oel über. Die Ausbeute betrug über 39% der Theorie[1]).

Uebrigens ist zu bemerken, dass das aus dem Oxalate in Freiheit gesetzte Diacetonamin durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit nicht vollständig entzogen wird, was daran zu erkennen ist, dass die ausgeätherte Flüssigkeit beim Stehen ein gelbes, gewürzig riechendes Oel ausscheidet, welches wahrscheinlich aus Zersetzungsprodukten des Diacetonamins, wie Mesityloxyd, besteht; durch Behandeln der ausgeätherten Lauge mit Natriumamalgam liessen sich denn auch noch kleine Mengen Diacetonalkamin gewinnen.

---

[1]) Das so dargestellte Alkamin gab, mit Salzsüure neutralisirt und abgedampft, nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure ein beim Reiben mit dem Glasstab schnell und vollständig fest werdendes Chlorhydrat, während Heintz [ebenda 297] es als Syrup erhielt, der über Schwefelsäure nur „sehr langsam und allmählich in eine krystallinische Masse übergeht".

γ Bromhexylaminbromhydrat. $(CH_3)_2 = C . CH_2 . CHBr . CH_3$[1])
$NH_2 . HBr$

(= 2 Methyl — 2 Amido — 4 Brom — Pentan Bromhydrat.)

8,5 g Diacetonalkamin wurden mit 24 cc bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr 4-5 Stunden auf 100° erhitzt[2]); die dunkelbraune, saure Flüssigkeit dampfte man dann in einer Schale auf dem Wasserbade so weit ein, bis die Masse beim Rühren mit dem Glasstab fest zu werden begann; nach einigem Stehen über Schwefelsäure war die schwarze Masse, die sich auf dem Wasserbade nicht völlig von Bromwasserstoffsäure befreien liess zu einem festen Kuchen (20 g Rohprodukt) erstarrt. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich; sie liess sich, wenn man sie in Wasser löste und die filtrirte Flüssigkeit eindampfte, selbst nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Exiccator nicht wieder in den festen Zustand überführen. Degegen konnte sie aus ganz trocknem Amylalkohol oder besser aus Benzol, umkrystallisirt werden. Das aus Benzol umkrystallisirte Produkt schmolz bei 160-161° und ergab bei der Brombestimmung den für die Formel $C_6H_{12}Br.NH_2$ HBr berechneten Wert:

berechnet für $C_6H_{15}NBr_2$:	gefunden:
Br 61,30 pCt.	61,08 pCt.

Das pikrinsaure Salz: $C_6H_{12}Br . NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$ scheidet sich auf Zusatz von 35 cc $^1/_{10}$ n. Natriumpikratlösung zu einer Lösung von ca. 3,5 g bromwasserstoffsauren Salzes (Rohprodukt) in wenig Wasser in schönen, gelben Blättchen ab; es lässt sich aus heissem Wasser bequem umkrystallisiren; bei 149° erweicht es und schmilzt bei 157°.

Analyse:

berechnet für $C_{12}H_{17}BrN_4O_7$:	gefunden:
Br 19,56 pCt.	19,34 pCt.

γ — Chlorhexylaminchlorhydrat: $(CH_3)_2 = C . CH_2 . CHCl . CH_3$
$NH_2 . HCl$

(= 2 Methyl — 2 Amido — 4 Clor — Pentan Chlorhydrat) bildet sich analog dem γ — Bromhexylaminbromhydrat, nämlich wie folgt.

1 g Alkamin wird mit 7 cc conc. Salzsäure (d = 1,19) zwei

---

[1]) In den Ber. 27, 3511 ist von Gabriel gelegentlich eine vorläufig Mittheilung über dieses und das nachstehende Halogenamin gemacht werden.

[2]) Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff auf 150-170° zersetzte sich das Diacetonalkamin unter Abspaltung von Ammoniak.

Stunden auf 115-120° erhitzt; der dunkelbraun gefärbte flüssige Inhalt des Rohres bildet nach Abdampfen der freien Salzsäure schon auf dem Wasserbade einen von einer Krystallhaut überzogenen, dunklen Syrup, welcher das Chlorhydrat des γ — Chlorhexylamins enthielt, wie die Analyse des nachstehend beschriebenen Pikrats zeigt. Erhitzt man dagegen das Alkamin mit conc. Salzsäure 3½ Stunden nur auf 100°, so entstehen nur geringe Mengen Chlorbase.

Das Pikrat:

$C_6H_{12}Cl \,.\, NH_2 \,.\, C_6H_2(NO_2)_3OH,$

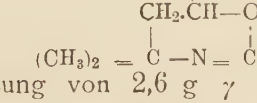
des Chlorhexylamins schied sich aus der von Verunreinigungen abfiltrirten braunen wässerigen Lösung des vorstehend erhaltenen Rohproduktes, auf Zusatz von Natriumpikratlösung, beim Reiben mit dem Glasstab krystallisirt aus; die Krystalle wurden aus verd. Alkohol (1 Volum Alkohol und 1 Volum Wasser) umkrystallisirt; sie schmelzen bei 157° nach vorangegangenem Sintern.

Analyse:

berechnet für $C_{12}H_{17}N_4O_7Cl$:	gefunden:
N 15,36 pCt.	15,49 pCt.

Das **Chloroplatinat** des γ — Chlorhexylamins ist sehr leicht löslich.

α — Phenyl — α Dimethyl — γ Methylpentoxazolin.



Zu einer Lösung von 2,6 g γ Bromhexylaminbromhydrat (Rohprodukt) in 50 cc. Wasser giebt man 1,5 g Benzoylchlorid, schüttelt das Gemisch gut durch und fügt unter Kühlung und fortwährendem Schwenken Kalilauge (3 Mol. auf je 1 Mol. Bromhydrat und Chlorid) schnell hinzu. Nach einigen Augenblicken schlugen sich weisse Kryställchen (ca 2 g) nieder, welche aus dem nachfolgend beschriebenen γ — Bromhexylbenzamid bestanden; ohne dieses zu isoliren, wurde durch den Kolben ein Dampfstom geleitet. Dabei ging in kurzer Zeit mit den Wasserdämpfen ein Oel über, das schon im Kühler zu schneeweissen blättrigen Krystallen erstarrte; letztere waren halogenfrei; ihre Analyse stimmte auf die oben angegebene Azolinbase.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

berechnet auf Formel $C_{13}H_{17}NO$:		gefunden:
C	76.85 pCt.	77,07 pCt.
H	8,37 „	8,76 „
N	6,90 „	6,71 „

Die Ausbeute betrug ca. 63% der Theorie. Die Base schmilzt bei 32°, zeigt ausgesprochene basiche Eigenschaften, besitzt einen charakteristischen Geruch und ist ihrem Verhalten, wie ihrer Bildung nach, den shhon erwähnten μ — Phenyloxazolin und μ — Phenylpentoxazolin von Gabriel etc. analog, so dass die Auffassung des Reaktionsverlaufs, welche in der Einleitung über die Entstehung der letztgenannten Verbindungen ausgesprochen wurde, auch auf den Vorgang bei der Bildung der hier gewonnenen Base übertragen werden kann; man wird ihn also wie folgt formuliren:

$$(CH_3)_2 = \underset{\displaystyle NH_2.HBr}{\underset{|}{C}}\,CH_2.CHBr.CH_3 + C_6H_5COCl + 2KOH =$$

$$KBr + KCl + 2H_2O + (CH_3)_2 = \underset{\displaystyle NH.COC_6H_5;}{\underset{|}{C}}.CH_2.CHBr.CH_3$$

$$(CH_3)_2 - \underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}} = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\,\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}}}}} + KOH =$$

$$(CH_3)_2 = \underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}} = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle C.C_6H_5}{\underset{|}{O}} + KBr + H_2O$$

Angesichts der Versuche von Gabriel und Heymann[1]), welche aus μ — Phenyloxazolin —, wie auch aus μ — Phenyl — β Methyloxazolinbromhydrat durch Kochen mit Wasser die bromwasserstoffsauren Salze der Amidoester:

$$\underset{\displaystyle CH_2.NH_2,HBr}{\underset{|}{CH_2}}.OCOC_6H_5 \quad \text{und} \quad \underset{\displaystyle CH_2.NH_2,HBr}{\underset{|}{CH_3}}.CH.OCOC_6H_5$$

erhielten, glaubte ich aus dem neu dargestellten Pentoxazolinderivat auf gleichem Wege durch Wasserzufuhr ebenfalls die um H_2O reichere Verbindung gewinnen zu können, doch ist diese Erwartung nicht erfüllt worden.

---

[1]) Ber. 23, 2497 und 2501.

Das pikrinsaure Salz:

$C_{13}H_{17}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$,

wird durch Auflösen der Base in wenig verd. Salzsäure und Zusetzen von Natriumpikratlösung gewonnen; dabei entsteht sofort ein krystallisirtes gelbes Salz, welches in viel heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol löslich ist; aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten in schönen, gelben, schief abgeschnittenen Säulen wieder aus, welche zwischen 162,5 und 164° schmelzen. Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt die Substanz 2—3 Grade niedriger.

berechnet für $C_{19}H_{20}N_4O_8$:	gefunden:
C 52,78 pCt.	52,82 pCt.
H 4,63 „	4,84 „

Das Chloroplatinat,

$(C_{13}H_{17}NO)_2\ H_2\ PtCl_6$, wird aus der Lösung der Base in wenig verd. Salzsäure auf Zusatz von Platinlösung in rötlichen Blättchen erhalten und ist in Wasser wenig löslich.

Platinbestimmung.

berechnet für $C_{26}H_{36}N_2O_2PtCl_6$:	gefunden:
Pt 24,17 pCt.	24.13 pCt.

γ Bromhexylbenzamid:

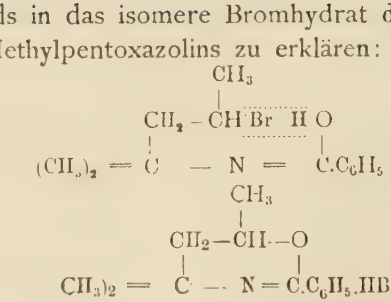
$(CH_3)_2{=}C.CH_2.CHBr.CH_3$

$NH.COC_6H_5$

2,6g. γ Bromhexylaminbromhydrat (Rohprodukt) wurden in 50cc. Wasser gelöst, mit Benzoylchlorid (1 Mol.) und Kalilauge (nur 2 Mol.), wie bei der Darstellung des vorstehenden Phenyltrimethylpentoxazolins behandelt und die gebildeten Krystalle sofort mit der Saugpumpe abfiltrirt; die 2—3 Male auf dem Filter mit Wasser nachgewaschene, weisse Substanz streicht man dann auf Thon und lässt sie über Schwefelsäure stehen.

Nach einigen Tagen zeigten sich die braun gewordenen Krystalle, im Gegensatz zu den frisch gefällten, in Wasser äusserst leicht löslich; diese Wandlung ist angesichts der im einleitenden Teil erörterten Beobachtungen von Gabriel, Heymann und Elfeldt über die Umlagerungsfähigkeit der Säurederivate des Bromäthylamins und beider Brompropylamine in Bromhydrate der Ox-, resp. Pentoxazoline durch die spontane Umsetzung des γ — Brom-

hexylbenzamids in das isomere Bromhydrat des μ — Phenyl- α-Dimethyl- γ-Methylpentoxazolins zu erklären:



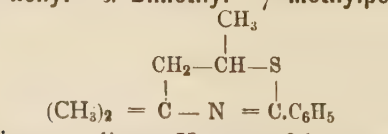
Die Bestätigung für diese Annahme lieferte folgender Versuch. Das aus der Lösung der durch Aufbewahren veränderten Substanz in wenig kaltem Wasser dargestellte Pikrat zeigte sich nach Umkrystallisiren aus Alkohol durch seinen Schmelzpunkt (bei 161° erweicht, bei 165° geschmolzen) mit dem beschriebenen Pikrat des Phenyltrimethylpentoxazolins identisch.

Das aus dem Bromhexylbenzamid gebildete Bromhydrat erleidet beim Erhitzen (bei 200°) unterhalb seines Schmelzpunktes vollständige Zersetzung.

Seine Analyse ergab der vorstehenden Formel entsprechende Zahlen:

berechnet für $C_{13}H_{18}NOBr$:	gefunden:
C 54,93 pCt.	54,79 pCt.
H 6,34 „	6,62 „

μ Phenyl- α Dimethyl- γ Methylpenthiazolin:



Zur Gewinnung dieses Körpers führte, nachdem mehrere Versuche, ihn auf anderen, weiter unten erwähnten Wegen zu erhalten missglückt waren, folgendes Verfahren.[1])

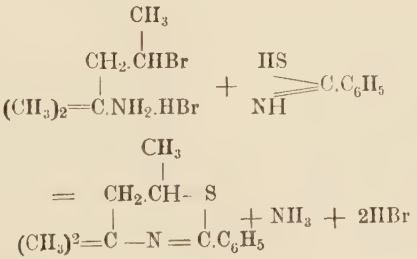
Das schwarze Rohprodukt des γ — Bromhexylaminbromhydrats wurde durch Aufstreichen auf Thon von einer dunklen syrupösen Beimengung befreit und fast farblos erhalten; 2,7g. des so gereinigten Salzes erhitzte ich mit ca. 2g. Thiobenzamid in einem weiten Reagenzglas 2 Stunden lang auf 118—127°. Die Schmelze

[1]) Bezüglich dieses Verfahrens, wie auch anderer, später erwähnter Methoden, welche gelegentlich der Darstellung dieses Penthiazolinderivats zur Anwendung gelangten, vergl. Ber. 27, 3518,

estarrte beim Erkalten zu einer harten, schwarzen Masse, welcher sich unter Zusatz von wenig Salzsäure in warmem Wasser bis auf einige dunkle Oeltropfen auflöste. Aus der filtrirten, noch etwas trüben Lösung wurden zunächst flüchtige Verunreinigungen mit Dampf abgeblasen, alsdann wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht, und das ausgeschiedene Oel mit Dampf übergetrieben; binnen $^3/_4$ Stunde destillirte mit den Wasserdämpfen ein farbloses schweres Oel über, welches noch unter dem Wasser nach kurzem Stehen zu rhombischen Tafeln erstarrte. Der Körper ist eine starke Base, besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher an den des bereits beschriebenen Phenyltrimethylpentoxazolins sehr erinnert, und schmilzt bei 34°. Die Substanz lieferte, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse die Werte:

berechnet für Formel $C_{13}H_{17}SN$:	gefunden:
C 71,23 pCt.	70,71 pCt.
H 7,76 „	8.04 „

und ist ohne Zweifel das erwartete Phenyltrimethylpenthiazolin, dessen Bildung in der Gleichung:



ihren Ausdruck findet.

Das Pikrat,

$C_{13}H_{17}NS.C_6H_2(NO_2)_3OH.$

fällt aus der Lösung der Base in wenig verdünnter Salzsäure durch Zusatz von Pikrinsäurelösung; die im ersten Augenblick ausgeschiedene halbfeste ölige Masse wird beim Reiben mit dem Glasstabe schnell fest und spröde; aus heissem verdünntem (etwa 60%) Alkohol krystallisirte die Substanz beim Erkalten in schön ausgebildeten, lang gestreckten gelben Rhomboedern, welche bei 149° sintern und bei 152° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Analyse:

berechnet für $C_{19}H_{20}N_4O_7S$:		gefunden:
C	50,89 pCt.	50,67 pCt.
H	4,47 „	4,97 „
S	7,14 „	7,28 „

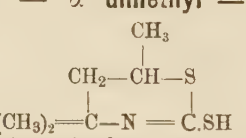
Das Chloroplatinat,

$(C_{13}H_{17}NS)_2H_2PtCl^6$, ist ein hellrotes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, welches auf 223° erhitzt, sich heftig zersetzt; beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren weisse Kryställchen.

berechnet für $C_{26}H_{36}N_2S_2PtCl_6$:	gefunden:
Pt. 22,90 pCt.	23,22 pCt.

Verschiedene Versuche die nämliche Schwefelbase durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid entweder auf das frisch dargestellte γ — Bromhexylbenzamid, oder auf das aus letzterem erhältliche Bromhydrat des Phenyltrimethylpentoxazolins zu bereiten, führten, wie schon bemerkt, nicht zum Ziele. —

μ — Mercapto — α dimethyl — γ methylpenthiazolin:

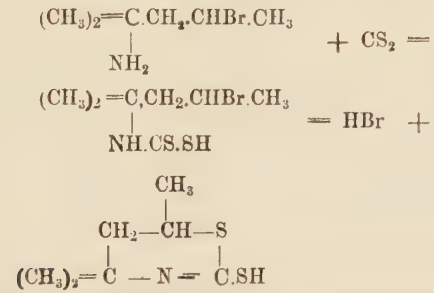


5,2g. Bromhexylaminbromhydrat des Rohproduktes werden in wenig Wasser (ca. 20cc.) gelöst, von Verunreinigungen abfiltrirt, mit 6cc. Schwefelkohlenstoff tüchtig durchgeschüttelt und mit 20cc. dreifachnormal Natronlauge (etwas mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. Bromhydrat) nach und nach unter Kühlung und fortwährendem Schwenken versetzt. Nach kurzem Stehen sammelt sich eine dunkelbraune Krystallmasse am Boden des Gefässes an, welche man auf dem Filter absaugt und 2—3 Male mit Wasser nachwäscht; sie wird dann mit wenig Holzgeist erwärmt, welcher im Wesentlichen die färbenden Verunreinigungen aufnimmt und die Krystalle farblos zurücklässt. Nach dem Umkrystallisiren aus ziemlich viel heissem Holzgeist stellt das Produkt derbe Säulen ($^3/_4$g.) dar, welche bei 180° scharf schmelzen. Die Krystalle sind in kaltem Wasser so gut, wie unlöslich, in kochendem sehr wenig, in heissem Alkohol leicht löslich; in kochender verd. Salzsäure lösen sie sich schwierig auf und fallen beim Erkalten wieder aus, dagegen bleiben sie in einer alkalischen Lösung dauernd gelöst, wodurch sich ihr saurer

Character kundgiebt, den sie mit anderen Mercaptopenthiazolinderivaten theilt. Die analytischen Zahlen lassen denn auch erkennen, dass das in der Ueberschrift genannte Penthiazolinderivat vorliegt:

berechnet für $C_7H_{13}NS_2$:	gefunden:
C 48,00 pCt.	47,69 pCt.
H 7,43 „	7,70 „
S 36,57 „	36,75 „

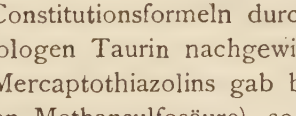
Der Reaktionsverlauf ist hier, bei dem γ — Bromhexylamin, offenbar demjenigen analog, welcher sich bei der schon interpretirten Wechselwirkung zwischen Schwefelkohlenstoff und β — Bromäthylamin, resp. γ — Brompropylamin vollzieht und zu Produkten von gleichem chemischem Verhalten führt, d. h.



[Für das Mercaptothiazolin und Mercaptopenthiazolin sind die entsprechenden Constitutionsformeln durch Oxydation zu Taurin, resp. einem homologen Taurin nachgewiesen worden;[1]) die Methylverbindung des Mercaptothiazolins gab bei der Oxydation ebenfalls Taurin (neben Methansulfosäure), so dass ein Beweis für die Anwesenheit der SHgruppe gegeben ist.]

Die Methylverbindung

des Trimethylmercaptopenthiazolins:



(α. Dimethyl — γ — Methylmercaptopenthiazolinmethyläther) ist nach folgendem Verfahren dargestellt worden.

---

[1]) Ber. 22, 1253 und ebenda 23, 92.

1g. Trimethylmercaptopenthiazolin, in heissem Holzgeist gelöst wurde mit 3—4 cc. einer Lösung von 2g Natrium in 25 cct Methylalkohol versetzt und mit einem Ueberschuss von Methyljodid am Rückflusskühler eine kurze Zeit erwärmt. Nachdem das überschüssige Methyljodid und der Holzgeist aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit verjagt ist, fügt man Alkali hinzu und leitet einen Dampfstrom hindurch; die ins Destillat übergegangene Methylverbindung wird mit Aether ausgezogen und nach Verdunsten desselben, fraktionirt. Sie siedet bei 240° (b = 761,5) unzersetzt und ist ein klares, stark lichtbrechendes, dünnes Oel von eigenthümlichen Geruch.

Analyse.

berechnet für $C_8H_{15}S_2N$:	gefunden:
C 50,79 pCt.	50,58 pCt.
H 7,94 „	8,15 „

Wie die Produkte der Reaktion von Schwefelkohlenstoff auf γ — Bromhexyl-, β, — Bromäthyl- und γ — Brompropylamin in ihrem sauren Character übereinstimmen, so zeigen die methylirten Verbindungen dieser Schwefelkörper sämmtlich basische Eigenschaften. Dieser Wechsel der Eigenschaften ist in der Constitution des Mercaptothiazolins, resp. der Mercaptopenthiazoline begründet, in welchen die Basicität des Thiazolin-, bezw. Penthiazolincomplexes erst zum Vorschein kommt, sobald das saure Wasserstoffatom der Sulfhydrylgruppe durch ein Methyl neutralisirt ist.

Die Reaktion, die zum Methyläther führt, beruht selbstverständlich auf der Einwirkung des Methyljodids auf die durch das Natriummethylat zuerst gebildete Natriummerkaptoverbindung; die Methylgruppe befindet sich somit an der Stelle des Natriumatoms, haftet also am Schwefel.

Das Pikrat

des Methyläthers:

$C_8H_{15}S_2N.\ C_6H_2(NO_2)_3OH$

ist ein schön krystallisirtes Salz, das bei 131° unter vorangehendem Erweichen schmilzt.

N 13,39 pCt. 13,33 pCt.

Das Chloroplatinat,

$(C_8H_{15}S_2N)_2H_2PtCl_6$,

stellt rote, in Wasser schwer lösliche Krystallchen dar welche sich

bei 190° heftig zersetzen.

Platinbestimmung.

berechnet für $C_{16}H_{32}N_2S_4PtCl_6$:	gefunden:
Pt 24,65 pCt.	24,81 pCt.

Amidohexansulfosäure:

$$(CH_3)_2=C.CH_2.CH.SO_3H$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad NH_2$$

(2 Methyl — 2 Amido — 4 Methyl — 4 Pentansulfosäure).

Nachdem die Oxydation mittelst Brom weder beim Trimethylmercaptopenthiazolin noch bei dessen Methyläther noch beim salzsauren Salze des weiter oben beschriebenen Trimethylpenthiazolins trotz vieler Versuche zum Ziel, d. h. zur entsprechenden Amidohexansulfosäure, geführt hatte, gelang es mir schliesslich, diesen Körper durch Oxydation des Trimethylmercaptopenthiazolins mit Chlor zu bereiten, und zwar wie folgt:

Durch eine Aufschlämmung von 1,2g. Trimethylmercaptopenthiazolin in 50 cc. Wasser leitet man 25—30 Minuten lang, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, einen starken Chlorstrom. Das anfänglich auf der Oberfläche ausgeschiedene farblose Oel ist gegen Schluss der Oxydation fast völlig verschwunden. Aus der kochenden Flüssigkeit entfernt man nun die bei der Reaktion gebildete Schwefelsäure mit Bariumcarbonat und dampft die abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade völlig ein. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und von einer geringen Menge unlöslicher Substanz abfiltrirt. Nach abermaligem Abdampfen löst man den zurückgebliebenen dicken Syrup, in dem Krystalle eingebettet sind, in heissem absol. Alkohol unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser auf, filtrirt die Lösung und versetzt sie mit viel trockenem Aether, wobei feine Kryställchen sich niederschlagen. Nach einigem Stehen in zugekorktem Kolben wurden sie auf einem trocknen Filter rasch abgesaugt und sofort in den Exiccator gebracht. (Ausbeute 0,4g. Die so gewonnene Amidohexansulfosäure schmilzt noch nicht bei 310°, wird aber schon viele Grade niedriger etwas dunkler und schwärzt sich immer mehr mit steigen der Temperatur. Die

Analyse ergab:

berechnet für $C_6H_{15}NSO_3$:		gefunden:	
C	39,78 pCt.	39,04	pCt.
H	8,29 „	8,47	„
S[1])	17,68 „	18,24	„

Die so isolirte Amidohexansulfosäure hinterliess beim Verbrennen einen geringen Aschenrückstand, der wegen Mangels an Substanz, nicht quantitativ bestimmt worden ist. In der Asche muss Schwefelsäure gebunden enthalten gewesen sein, da sie, in Wasser gelöst, noch eine Trübung mit Bariumchlorid gab; hieraus erklärt sich der um 0,7% zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt, wie auch der um 0,56% zu hoch ausgefallene Wert für Schwefel.

Die Bildung der Amidohexansulfosäure neben Schwefelsäure und Kohlensäure vollzieht sich nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2—CH—S \\ | \quad\quad | \\ C - N = C.SH \end{matrix} + 2H_2O + O_7 = CO_2 +$$

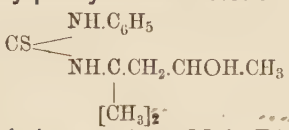
$$H_2SO_4 + [CH_3]_2 = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C.CH_2.CH.SO_3H \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

---

[1]) Die Schwefelbestimmung ist durch Verschmelzung mit Kaliumchlorat und Soda ausgeührt worden.

II. Abschnitt.

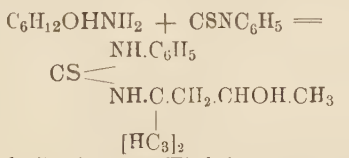
Oxhexylphenylthioharnstoff:



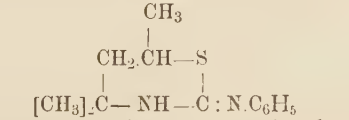
habe ich durch Zusammenbringen eines Mol. Diacetonalkamins mit etwa mehr als 1 Mol. Phenylsenföl erhalten. Das Gemisch erstarrte bald, unter bedeutender Wärmeentwickelung zu einer festen Krystallmasse die nach Zusatz von 10cc. Alkohol und kurzem Stehen auf dem Filter abgesaugt und mit Alkohol einige Male nahgewaschen wurde; die noch etwas gefärbte Masse krystallisirte man aus ziemlich viel heissem Alkohol um. Die schneeweissen Krystalle schmelzen bei 163—164°, sind weder in kaltem, noch in warmem Wasser löslich. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen auf den Oxyhexylphenylthioharnstoff:

berechnet für $C_{13}H_{20}N_2OS$:		gefunden:	
C	61,90 pCt.	61,98	pCt.
H	7,94 „	8,19	„
S	12.69 „	12,57	„
N	11.11 „	11,53	„

Es entsteht also der Harnstoff, nach der allgemeinen Reaktion zwischen Senfölen und Aminen, entsprechend der Gleichung:



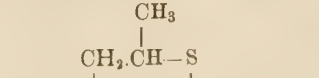
Im Hinblick auf die in der Einleitung gemachten Ausführungen war es zu erwarten, dass der vorstehende Oxythioharnstoff sich leicht unter Wasserabspaltung in das Penthiazolidinderivat



würde überführen lassen, welches einen durch 3 Methylreste und 1 Phenylgruppe substituirten Trimethylen ψ — thioharnstoff dar-

stellt. Wie nämlich der Trimethylen — ψ — thioharnstoff von Gabriel-Lauer nach dem Dargelegten aus intermediär entstandenen Bromthioharnstoff: $NH_2.CS.NH.(CH_2)_2CH_2Br$ durch Umlagerung hervorgeht, so dürfte auch sein oben bezeichnetes Derivat angesichts der Analogie zwischen den Brom- und Oxythioharnstoffen aus dem Oxyhexylphenylthioharnstoff durch Entziehen von Wasser zu erhalten sein. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt:

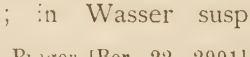
n Phenyl. α. Dimethyl. γ. Methylimidopenthiazolidin:



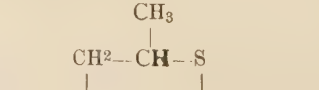
2g. Oxyhexylphenylthioharnstoff wurden mit 20cc conc. Salzsäure (d. 1,19) im Einschlussrohr auf 100° während 2½ Stunden erhitzt. Den Rohrinhalt verdünnt man mit Wasser, wobei sich nichts abscheidet (während unveränderter Oxythioharnstoff ausfallen müsste). Nach Abfiltriren von einer geringen Menge Oel, wird das Filtrat mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt: es scheiden sich kleine, in Wasser unlösliche, weisse Kryställchen ab, welche in Alkohol bedeutend löslicher sind, als der angewandte Thioharnstoff, und sich aus wenig verd. Spiritus (gleiche Vol. Wasser und Alkohol) umkrystallisiren lassen; sie fangen bei 141° ein wenig zu sintern an und schmelzen bei 147-148°.

Die Verbindung ist eine ausgesprochene Base, löst sich momentan in verd. kalter Salzsäure und liefert ein Pikrat und ein Chloroplatinat; in Wasser suspendirt, färbt sie rotes Lacmus-

[1]) Da B. Prager [Ber. 22, 2991] für die von ihm aus Chlorthioharnstoff der allgemeinen Formel: $CH_3.CHCl.CH^2NH.CS.NHX$ [X — einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest] unter HCl. Abspaltung erhaltenen ringförmigen Produkte



die Constitution nachgewiesen hat, dürfte auch für den hier gewonnenen Körper die Formel



zutreffen,

papier schwach blau und ist im Hinblick auf ihre Bildung, Eigenschaften, so wie auf die bei der Analyse gefundenen Zahlen

berechnet für $C_{13}H_{18}N_2S$:	gefunden;
C 66,67 pCt.	66.38 pCt.
H 7.69 „	7.98 „

das erwartete Penthiazolidinderivat, welches aus dem Oxyhexylphenylthioharnstoff nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{20}N_2OS - H_2O = C_{13}H_{18}N_2S$$

entstanden ist.

Das Chloroplatinat,

$[C_{13}H_{18}N_2S]_2H_2PtCl_6$,

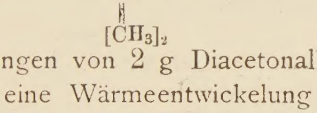
ist ein rotgelbes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, welches bei 202° Zersetzung erleidet.

Platinbestimmung.

berechnet für $C_{26}H_{38}N_4S_2PtCl_6$;	gefunden:
Pt 22,12 pCt.	22,16 pCt.

Analog dem Oxyhexylphenylthioharnstoff verhält sich der nachstehende Oxyhexyläthylthioharnstoff beim Erhitzen mit conc. Salzsäure, indem er unter Wasseraustritt das ihm entsprechende Penthiazolidinderivat liefert.

Oxyhexyläthylthioharnstoff:



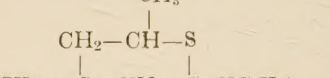
Beim Zusammenbringen von 2 g Diacetonalkamin mit 1,5 g Aethylsenföl machte sich eine Wärmeentwickelung bald bemerkbar. Ueber Nacht verwandelte sich das Gemisch in eine feste Krystallmasse; diese wurde auf Thon gestrichen, wobei der geringe Ueberschuss von Aethylsenföl verschwand, während die Substanz fast farb- und geruchlos wurde. Sie ist in Alkohol, Benzol und Essigester in der Hitze leicht, in kaltem Alkohol weniger, in Wasser schwer löslich; in conc. Salzsäure löst sie sich schon in der Kälte; Schmelzp. 198,5°.

Die Analyse ergab:

berechnet für $C_9H_{20}SN_2O$:	gefunden:
C 52.94 pCt.	52,91 pCt.
H 9,80 „	10.03 „
N 13,72 „	13,64 „

Die Ueberführung des Oxyhexyläthylthioharnstoffs in:

n Aethyl α Dimethyl γ Methylpenthiazolidin.



$$[CH_3]_2{=}C{-}NH{-}C:NC_2H_5$$

geschieht in folgender Weise.

1,2 g Oxyhexyläthylthioharnstoff werden mit ca. 15 cc. conc. Salzsäure (d=1,19) im Einschlussrohr 2-3 Stunden auf 100° erhitzt Nach dem Abdampfen der freien Salzsäure, setzt man die vorstehende Thiazolidinbase mit Kalilauge in Freiheit und nimmt sie in Aether auf; dieser hinterliess beim Verdunsten, einen Syrup, der eben so wenig, wie das daraus erhältliche Chlorhydrat in festem Zustande zu gewinnen war. Das Bromhydrat krystallisirte zwar, liess sich aber in Folge seiner grossen Löslichkeit nicht gut reinigen. Ich habe daher das Pikrat und Chloroplatinat, welche leichter isolirt werden konnten, analysirt.

Das Pikrat,

$$C_9H_{18}N_2S.C_6H_2[NO_2]_3OH$$

fällt aus der Lösung der freien Base in verd. Salzsäure mittelst Natriumpikratlösung aus und wird aus verd. Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt unter vorangegangenem Sintern bei 156-157° zu einer etwas trüben Flüssigkeit.

Analyse:

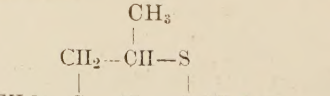
berechnet für $C_{15}H_{21}N_5SO_7$:		gefunden:
C	43,37 pCt.	43,71 pCt.
H	5,06 „	5,41 „

Das Chloroplatinat,

$$[C_9H_{18}N_2S]_2H_2PtCl_6.$$

Die braune und von etwas Oel getrübte Lösung der Base in wenig verd. Salzsäure wird, nach Verdünnen mit Wasser, mit Tierkohle gekocht, die noch schwach gefärbte abfiltrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzt und die kleine Menge unreinen Platinsalzes abfiltrirt. Das alsdann durch weiteren

[1]) Die Constitutionsformel:



$$[CH_3]_2{=}C-N=C.NH.C_2H_5$$

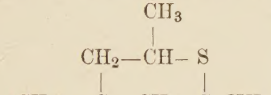
ist natürlich eben so zulässig, wie die andere.

Zusatz von Platinchlorid ausfallende Chloroplatinat ist ein braungelbes, krystallinisches, in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, das bei 178° schwarz zu werden anfängt und bei 190-91° sich vollständig zersetzt.

Platinbestimmung.

berechnet für $C_{18}H_{38}N_4S_3PtCl_6$:	gefunden:
Pt. 24,84 pCt.	25,29 pCt.

Alle meine Versuche den Brom-, wie auch den Oxyhexylthioharnstoff zu gewinnen, um daraus den einfacheren, am extra nuclearen Stickstoff nicht substituirten Penthiazolidinabkömmling:



zu bereiten sind resultatlos geblieben.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, Herrn Prof. Dr. Gabriel, auf dessen Anregung diese Versuche unternommen worden sind und dessen bereitwilligsten Rats ich mich stets erfreute, meinen wärmsten Dank auszudrücken.

Ebenso bin ich Herrn Prof. Dr. Emil Fischer, dem Leiter des I Chem. Univ. Laboratoriums zu bestem Danke verpflichtet.

Thesen.

I. Die Ammonium- und Phosphoniumverbindungen sind wahrscheinlich atomistische — keine molekulare — Verbindungen.

II. Die gegenwärtige Nomenclatur der stickstoffhaltigen Kerne ist mangelhaft.

III. Die Kekulé'sche „Oscillationstheorie" findet eine Stütze in der neueren (Fittig'schen) Chinonformel.

Vita.

Natus sum, Monus Kahan, Mohilewi, oppidum in Russia situm Kalendis Mais MDCCCLXVII patre Josepho, matre Beila e gente Levin. Confessioni addictus sum mosaicae. Postquam per octo annos studiis gymnasii me dedidi, Berolinum profectus ab anno MDCCCLXXXXI per decem semestria civis almae matris Fridericae Guilelmae Berolinensis fui, ubi rebus philosophicis, botanicis, mathematicis, physicis, maxime chemicis, operam dedi.

Docuerunt me viri illustrissimi: v. Bezold, Dilthey, du Bois-Reymond†, Fischer, Gabriel, Hensel, v. Hofmann†, Hoppe, König, Kundt †, Neesen, Paulsen, Philipp, Pinner, Pringsheim, Schwendener, Wichelhaus.

Quibus praeceptoribus optime de me meritis gratias ago, quam maximas.